

MENU

SEARCH

INDEX

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 09142878

(43)Date of publication of application: 03.06.1997

(51)Int.Cl.

C03C 8/18
C03C 3/064
C03C 4/14
H01B 1/16
H01J 9/02
H01J 9/14

(21)Application number: 07300114

(71)Applicant:

TORAY IND INC

(22)Date of filing: 17.11.1995

(72)Inventor:

MASAKI YOSHIKI
YOSHIMURA AKIKO
IGUCHI YUICHIRO

(54) PHOTSENSITIVE ELECTROCONDUCTIVE PASTE AND PRODUCTION OF
ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive electroconductive paste high in precision, suitably useful as an electrode for a large-size plasma display panel, by blending a glass frit containing a specific amount of Bi₂O₃ with electroconductive powder and a photosensitive organic component.

SOLUTION: This photosensitive electroconductive paste comprises a glass frit containing 10-80wt.% expressed in terms of oxide of B₂O₃, electroconductive powder and a photosensitive organic component. The glass frit has 80wt.% of a composition composed of 30-70wt.% of expressed in terms of oxide of Bi₂O₃, 3-30wt.% of SiO₂, 2-25wt.% of B₂O₃ and 2-20wt.% of ZnO. The electroconductive powder contains at least one selected from the group consisting of Ag, Au, Pd, Ni, Cu, Al and Pt. The photosensitive organic component contains a photosensitive polymer or an oligomer, a photosensitive monomer and a photopolymerization initiator.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 1 4 2 8 7 8

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 6 月 3 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C03C 8/18			C03C 8/18	
3/064			3/064	
4/14			4/14	
H01B 1/16			H01B 1/16	A
H01J 9/02			H01J 9/02	F
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平 7 - 3 0 0 1 1 4
 (22) 出願日 平成 7 年 (1995) 11 月 17 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 1 5 9
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
 (72) 発明者 正木 孝樹
 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 芳村 亜紀子
 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 井口 雄一朗
 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 感光性導電ペーストおよび電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 微細パターンの形成が可能で、かつ低抵抗な回路パターンを与える感光性導電ペーストおよび電極の製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化物換算表記で B i, O, を 10 ~ 80 重量% 含有するガラスフリット、導電性粉末および感光性有機成分を含有することを特徴とする感光性導電ペーストにより達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物換算表記で Bi 、 O を 10～80 重量%含有するガラスフリット、導電性粉末および感光性有機成分を含有することを特徴とする感光性導電ペースト。

【請求項2】 ガラスフリットが酸化物換算表記で

Bi 、 O 、	30～70重量%
Si 、 O 、	3～30重量%
B 、 O 、	2～25重量%
Zn 、 O	2～20重量%

の組成範囲からなるものを80重量%以上含有することを特徴とする請求項1記載の感光性導電ペースト。

【請求項3】 導電性粉末が、 Ag 、 Au 、 Pd 、 Ni 、 Cu 、 Al および Pt の群から選ばれた少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1記載の感光性導電ペースト。

【請求項4】 感光性有機成分が、感光性ポリマーもしくはオリゴマー、感光性モノマーおよび光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項1記載の感光性導電ペースト。

【請求項5】 感光性有機成分が、酸性基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体を含有することを特徴とする請求項1記載の感光性導電ペースト。

【請求項6】 紫外線吸光剤を含有することを特徴とする請求項1記載の感光性導電ペースト。

【請求項7】 紫外線吸光剤が有機系染料からなることを特徴とする請求項6記載の感光性導電ペースト。

【請求項8】 紫外線吸光剤の含有量が導電性粉末に対して0.01から1重量%であることを特徴とする請求項6記載の感光性導電ペースト。

【請求項9】 導電性粉末の表面を紫外線吸光剤でコーティングし、その350～450nmにおける吸光度の積分値が30～70であることを特徴とする請求項6記載の感光性導電ペースト。

【請求項10】 請求項1から9いずれかに記載のプラズマディスプレイパネル用感光性導電ペースト。

【請求項11】 請求項1から9いずれかに記載の感光性導電ペーストを基板上に塗布し、フォトリソグラフィでパターン形成した後、焼成することを特徴とする電極の製造方法。

【請求項12】 請求項1から9いずれかに記載の感光性導電ペーストを基板上に塗布し、フォトリソグラフィでパターン形成した後、焼成することを特徴とするプラズマディスプレイパネル用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は感光性導電ペーストおよび電極の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、回路材料やディスプレイにおい

て、小型化や高密度化、高精細化、高信頼性の要求が高まっており、それに伴って、パターン加工技術も技術向上が望まれている。特に、導体回路パターンの微細化は小型化、高密度化には不可欠な要求として各種の方法が提案されている。

【0003】 プラズマディスプレイパネル (PDP)

は、液晶パネルに比べて高速の表示が可能であり、かつ大型化が容易であることから、OA機器および情報表示装置などの分野に浸透している。また、高品位テレビジョンの分野などでの進展が非常に期待されている。

【0004】 このような用途の拡大にともなって、PDPは微細で多数の表示セルを有するカラーPDPが注目されている。PDPは、前面ガラス基板と背面ガラス基板との間に備えられた放電空間内で対抗するアノードおよびカソード電極間にプラズマ放電を生じさせ、上記放電空間内に封入されているガスから発光させることにより表示を行うものである。この場合、ガラス基板上のアノードおよびカソード電極は、複数本の線状電極を平行に配置されており、互いの電極が僅かな間隙を介して対抗し、かつ互いの線状電極が交差する方向を向くように重ね合わせて構成される。PDPの中で、蛍光体によるカラー表示に適した3電極構造の面放電型PDPは、互いに平行に隣接した一対の表示電極からなる複数の電極対と、各電極対と直交する複数のアドレス電極とを有する。

【0005】 上記のアドレス電極は、通常スクリーン印刷法でアドレス電極に対応するマスクパターンを有した印刷マスクを用いて、ガラス基板上に銀ペーストなどの導電ペーストを印刷した後焼成して形成される。しかしながら、スクリーン印刷法ではマスクパターン精度、スクイズ硬さ、印刷速度、分散性などの最適化を図っても電極パターンの幅を100μm以下に細くすることができず、ファインパターン化には限界があった。また、スクリーン印刷による方法では、印刷マスクの精度は、マスク製版の精度に依存するので印刷マスクが大きくなるとマスクパターンの寸法誤差が大きくなってしまふ。このため30インチ以上の大面積のPDPの場合に、高精細のPDP作製がますます技術的に困難となっている。

【0006】 さらに、PDPには透過型と反射型があるが、反射型では背面ガラスの発光層側にアドレス電極および絶縁層の隔壁 (リブ) が設けられ、その後に蛍光体が形成されている。アドレス電極を導電ペーストで印刷し、乾燥させた後、隔壁用の印刷マスクによって絶縁ガラスペーストを所定の高さ、幅によって異なるが、焼成前の高さ200μmの隔壁では、15回以上重ねて印刷する。その後、導電ペーストおよび絶縁ペーストを一括に焼成してアドレス電極および隔壁を形成する。しかしながら、大型のPDPになればなるほどガラス基板の一端を基準として、隔壁用の位置合わせを行うと、ガラス

基板の他端では、すでに導電ペーストのパターンピッチ（印刷マスクの寸法精度に依存する）と隔壁用の印刷マスクのパターンピッチとが累積されることから、アドレス電極と隔壁との間に大きな位置ずれが生じてしまう。このため高精細な電極パターンが得られず、大型化も非常に制限されるようになり、問題点の解決が必要となっていた。

【0007】これらスクリーン印刷の欠点を改良する方法として、特開平1-206538号公報、特開平1-296534号公報および特開昭63-205255号公報に記載されているように絶縁ペーストを焼成後、導電ペーストを印刷し、焼成して電極形状の改良を図ったもの、アノードの電極形成にフォトリソグラフィ技術を用いたものおよびフォトレジストを用いてフォトリソグラフィ技術による導電ペーストが提案されているが、微細パターン形成に加えて低抵抗と大型化を同時に満足する技術としては、十分ではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、微細パターンの形成が可能で、かつ低抵抗な回路パターンを得るのに好適な感光性導電ペーストおよび電極の製造方法を提供することにある。

【0009】また、さらに本発明の目的は、高精細で、かつ大型のプラズマディスプレイパネルの電極に好適に使用することができる感光性導電ペーストおよび電極の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、酸化物換算表記でBi、O、を10〜80重量%含有するガラスフリット、導電性粉末および感光性有機成分を含有することを特徴とする感光性導電ペーストおよびその感光性導電ペーストを基板上に塗布し、フォトリソグラフィでパターン形成した後、焼成することを特徴とする電極の製造方法により達成される。

【0011】

【発明の実施の形態】すなわち、本発明は導電ペーストに感光性を付与し、これにフォトリソグラフィ技術を用いて、微細で低抵抗な電極が効率よく形成できるようにするものである。

【0012】本発明において使用される導電性粉末は、導電性を有する粉末であればよいが、好ましくはAg、Au、Pd、Ni、Cu、AlおよびPtの群から選ばれた少なくとも1種を含むもので、ガラス基板上に600℃以下の温度で焼き付けできる低抵抗の導電性粉末が使用される。これらは単独、合金または混合粉末として用いることができる。混合粉末の例としては、例えばAg(80〜98)−Pd(20〜2)、Ag(90〜98)−Pd(10〜2)−Pt(2〜10)、Ag(85〜98)−Pt(15〜2)（以上（ ）内は重量%を表す）などの2元素や3元素の混合金風粉末等を用

いることができる。

【0013】これらの導電性粉末の平均粒子径は0.7〜6μmが好ましい。より好ましくは1.3〜5μmであり、さらに好ましくは1.6〜4.0μmである。平均粒子径が0.7μm未満と小さくなると紫外線の露光時に光が印刷後の膜中をスムーズに透過せず、電極導体の最小線幅60μm以下の微細パターンの形成が困難となる。また平均粒子径が6μmを越えて大きくなると印刷後の回路パターンの表面が粗くなり、パターン精度や寸法精度が低下するようになる。

【0014】導電性粉末の比表面積は0.15〜3m²/gであることが好ましい。より好ましくは、0.17〜1.5m²/gであり、さらに好ましくは、0.2〜0.65m²/gである。比表面積が0.15m²/g未満では電極パターンの精度が低下する。また3m²/gを越えると粉末の表面積が大きくなり過ぎて紫外線が散乱されて、下部まで露光硬化が十分行わないために現像時に剥がれが生じてパターン精度が低下する。

【0015】また、導電性粉末のタッパ密度は3〜5g/ccであるのが好ましい。タッパ密度がこの範囲にあると紫外線透過性が良く、電極パターン精度が向上する。さらに、ペーストの印刷後の塗布膜で緻密な膜が得られる。

【0016】導電性粉末の形状は、板状、円錐状、棒状のもの等も使用できるが、半分散で凝集がなく、球状であることが好ましい。この場合、球状とは球形率が90個数%以上が好ましい。球形率の測定は、粉末を光学顕微鏡で300倍の倍率にて撮影して計数し、球形のものとの比率を算出した。球状である露光時に紫外線の散乱が非常に少なくなり、高精度のパターンが得られ、照射エネルギーが少なくて済む。

【0017】本発明における感光性有機成分とは、感光性導電ペースト中の感光性を有する化合物を含む有機成分のことである。

【0018】本発明の感光性導電ペーストに関しては、感光性化合物の含有率が感光性有機成分の10重量%以上であることが光に対する感度の点で好ましい。さらには、30重量%以上であることが好ましい。

【0019】感光性化合物としては、光不溶化型のもので光可溶化型のものであり、光不溶化型のもので、

(1) 分子内に不飽和基などの官能基を1つ以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマーのうち少なくとも1種類からなるもの

(2) 芳香族ジアゾ化合物、芳香族アジド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物

(3) ジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物などいわゆるジアゾ樹脂といわれるもの

等がある。

【0020】また、光可溶型のもので、

(4) ジアゾ化合物の無機塩や有機酸とのコンプレッ

ス、キノンジアゾ類

(5) キノンジアゾ類を適当なポリマーバインダーと結合させた、例えばフェノール、ノボラック樹脂のナフトキノン1, 2-ジアジド-5-スルホン酸エステル等がある。

【0021】本発明においては、上記の全てを用いることができるが、取扱いの容易性や品質設計の容易性においては、上記(1)が好ましい。

【0022】分子内に官能基を有する感光性モノマーの具体的な例としては、メチルアクリレート、エチルア

10
 11
 12
 13
 14
 15
 16
 17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100
 101
 102
 103
 104
 105
 106
 107
 108
 109
 110
 111
 112
 113
 114
 115
 116
 117
 118
 119
 120
 121
 122
 123
 124
 125
 126
 127
 128
 129
 130
 131
 132
 133
 134
 135
 136
 137
 138
 139
 140
 141
 142
 143
 144
 145
 146
 147
 148
 149
 150
 151
 152
 153
 154
 155
 156
 157
 158
 159
 160
 161
 162
 163
 164
 165
 166
 167
 168
 169
 170
 171
 172
 173
 174
 175
 176
 177
 178
 179
 180
 181
 182
 183
 184
 185
 186
 187
 188
 189
 190
 191
 192
 193
 194
 195
 196
 197
 198
 199
 200
 201
 202
 203
 204
 205
 206
 207
 208
 209
 210
 211
 212
 213
 214
 215
 216
 217
 218
 219
 220
 221
 222
 223
 224
 225
 226
 227
 228
 229
 230
 231
 232
 233
 234
 235
 236
 237
 238
 239
 240
 241
 242
 243
 244
 245
 246
 247
 248
 249
 250
 251
 252
 253
 254
 255
 256
 257
 258
 259
 260
 261
 262
 263
 264
 265
 266
 267
 268
 269
 270
 271
 272
 273
 274
 275
 276
 277
 278
 279
 280
 281
 282
 283
 284
 285
 286
 287
 288
 289
 290
 291
 292
 293
 294
 295
 296
 297
 298
 299
 300
 301
 302
 303
 304
 305
 306
 307
 308
 309
 310
 311
 312
 313
 314
 315
 316
 317
 318
 319
 320
 321
 322
 323
 324
 325
 326
 327
 328
 329
 330
 331
 332
 333
 334
 335
 336
 337
 338
 339
 340
 341
 342
 343
 344
 345
 346
 347
 348
 349
 350
 351
 352
 353
 354
 355
 356
 357
 358
 359
 360
 361
 362
 363
 364
 365
 366
 367
 368
 369
 370
 371
 372
 373
 374
 375
 376
 377
 378
 379
 380
 381
 382
 383
 384
 385
 386
 387
 388
 389
 390
 391
 392
 393
 394
 395
 396
 397
 398
 399
 400
 401
 402
 403
 404
 405
 406
 407
 408
 409
 410
 411
 412
 413
 414
 415
 416
 417
 418
 419
 420
 421
 422
 423
 424
 425
 426
 427
 428
 429
 430
 431
 432
 433
 434
 435
 436
 437
 438
 439
 440
 441
 442
 443
 444
 445
 446
 447
 448
 449
 450
 451
 452
 453
 454
 455
 456
 457
 458
 459
 460
 461
 462
 463
 464
 465
 466
 467
 468
 469
 470
 471
 472
 473
 474
 475
 476
 477
 478
 479
 480
 481
 482
 483
 484
 485
 486
 487
 488
 489
 490
 491
 492
 493
 494
 495
 496
 497
 498
 499
 500
 501
 502
 503
 504
 505
 506
 507
 508
 509
 510
 511
 512
 513
 514
 515
 516
 517
 518
 519
 520
 521
 522
 523
 524
 525
 526
 527
 528
 529
 530
 531
 532
 533
 534
 535
 536
 537
 538
 539
 540
 541
 542
 543
 544
 545
 546
 547
 548
 549
 550
 551
 552
 553
 554
 555
 556
 557
 558
 559
 560
 561
 562
 563
 564
 565
 566
 567
 568
 569
 570
 571
 572
 573
 574
 575
 576
 577
 578
 579
 580
 581
 582
 583
 584
 585
 586
 587
 588
 589
 590
 591
 592
 593
 594
 595
 596
 597
 598
 599
 600
 601
 602
 603
 604
 605
 606
 607
 608
 609
 610
 611
 612
 613
 614
 615
 616
 617
 618
 619
 620
 621
 622
 623
 624
 625
 626
 627
 628
 629
 630
 631
 632
 633
 634
 635
 636
 637
 638
 639
 640
 641
 642
 643
 644
 645
 646
 647
 648
 649
 650
 651
 652
 653
 654
 655
 656
 657
 658
 659
 660
 661
 662
 663
 664
 665
 666
 667
 668
 669
 670
 671
 672
 673
 674
 675
 676
 677
 678
 679
 680
 681
 682
 683
 684
 685
 686
 687
 688
 689
 690
 691
 692
 693
 694
 695
 696
 697
 698
 699
 700
 701
 702
 703
 704
 705
 706
 707
 708
 709
 710
 711
 712
 713
 714
 715
 716
 717
 718
 719
 720
 721
 722
 723
 724
 725
 726
 727
 728
 729
 730
 731
 732
 733
 734
 735
 736
 737
 738
 739
 740
 741
 742
 743
 744
 745
 746
 747
 748
 749
 750
 751
 752
 753
 754
 755
 756
 757
 758
 759
 760
 761
 762
 763
 764
 765
 766
 767
 768
 769
 770
 771
 772
 773
 774
 775
 776
 777
 778
 779
 780
 781
 782
 783
 784
 785
 786
 787
 788
 789
 790
 791
 792
 793
 794
 795
 796
 797
 798
 799
 800
 801
 802
 803
 804
 805
 806
 807
 808
 809
 810
 811
 812
 813
 814
 815
 816
 817
 818
 819
 820
 821
 822
 823
 824
 825
 826
 827
 828
 829
 830
 831
 832
 833
 834
 835
 836
 837
 838
 839
 840
 841
 842
 843
 844
 845
 846
 847
 848
 849
 850
 851
 852
 853
 854
 855
 856
 857
 858
 859
 860
 861
 862
 863
 864
 865
 866
 867
 868
 869
 870
 871
 872
 873
 874
 875
 876
 877
 878
 879
 880
 881
 882
 883
 884
 885
 886
 887
 888
 889
 890
 891
 892
 893
 894
 895
 896
 897
 898
 899
 900
 901
 902
 903
 904
 905
 906
 907
 908
 909
 910
 911
 912
 913
 914
 915
 916
 917
 918
 919
 920
 921
 922
 923
 924
 925
 926
 927
 928
 929
 930
 931
 932
 933
 934
 935
 936
 937
 938
 939
 940
 941
 942
 943
 944
 945
 946
 947
 948
 949
 950
 951
 952
 953
 954
 955
 956
 957
 958
 959
 960
 961
 962
 963
 964
 965
 966
 967
 968
 969
 970
 971
 972
 973
 974
 975
 976
 977
 978
 979
 980
 981
 982
 983
 984
 985
 986
 987
 988
 989
 990
 991
 992
 993
 994
 995
 996
 997
 998
 999
 1000

アクリレート類、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン類、また、これらの芳香環中の水素原子の一部もしくはすべてを塩素、臭素原子、ヨウ素あるいはフッ素に置換したもの、および上記化合物の分子内のアクリレートの一部もしくはすべてをメタクリレートに変えたもの、 α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ビロリドンなどが挙げられる。

【0023】本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。これら以外に、不飽和カルボン酸等の不飽和酸を加えることによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0024】一方、分子内に官能基を有するオリゴマーやポリマーの例としては、前述のモノマーのうち少なくとも1種類を重合して得られた、分子内に官能基を1つ以上有するオリゴマーやポリマー、もしくは、官能基を有さないオリゴマーやポリマーの側鎖または分子末端に官能基を付加させたものなどを用いることができる。少なくともアクリル酸アルキルあるいはメタクリル酸アルキルを含むこと、より好ましくは、少なくともメタクリル酸メチルを含むことによって、熱分解性の良好な重合体を得ることができる。

【0025】好ましい官能基は、エチレン性不飽和基を有するものである。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などがあげられる。

【0026】このような官能基をオリゴマーやポリマーに付加させる方法は、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアクリルクロライドを付加反応させて作る方法がある。

【0027】グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリルグリシジルエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトングリシジルエーテル、クロトン酸グリシジル、イソクロトン酸グリシジルなどがあげられる。

【0028】イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルエチルイソシアネート等がある。

【0029】また、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアクリルクロライド

は、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して0.05~1モル当量付加させることが好ましい。

【0030】また、不飽和カルボン酸等との不飽和酸を共重合することによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【0031】こうして得られた側鎖にカルボキシル基等の酸性基を有するオリゴマーもしくはポリマーの酸価(AV)は50~180、さらには70~140の範囲が好ましい。酸価が50未満であると、現像許容幅が狭くなる。また、酸価が180を越えると未露光部の現像液に対する溶解性が低下するようになるため現像液濃度を濃くすると露光部まで剥がれが発生し、高精細なパターンが得られにくい。

【0032】さらにバインダーとして、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、 α -メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などの非感光性のポリマーを加えてもよい。

【0033】感光性モノマーをオリゴマーやポリマーに対して0.05~1.0倍量用いることが好ましい。より好ましくは0.1~3倍量である。1.0倍量を超えるとペーストの粘度が小さくなり、ペースト中での分散の均一性が低下する恐れがある。0.05倍量未満では、未露光部の現像液への溶解性が不良となりやすい。

【0034】本発明においては、感光性導電ペースト中に、ガラスフリットを含有する。ガラスフリットは導電性粉末をガラス基板上に強固に焼き付けるために必要であり、また導電性粉末を焼結するための焼結助剤の効果や導体抵抗を下げる効果があるためである。ガラスフリットのガラス転移温度(T_g)およびガラス軟化点(T_s)は焼き付け温度を下げる点からは低いほうが好ましく、T_gが300~500℃、T_sが350~450℃であるのが良い。より好ましくはT_gが350~450℃であるのが良い。T_gが低すぎると有機成分が蒸発する前に焼結が始まるので好ましくない。T_gが500℃を越えるガラスフリットでは600℃以下の焼き付け温度で行ったときにガラス基板との接着性が劣る結果となるので好ましくない。

【0035】本発明においては、ガラスフリットの組成としては、B₂O₃は10~80重量%の範囲で配合する。10重量%未満の場合は、導電ペーストをガラス基板上に焼き付けする時に、ガラス転移点や軟化点を制御するのに十分でなく、基板に対する接着強度を高めるのに効果が少ない。また80重量%より多くなるとガラスフリットの軟化点が低くなり過ぎてペースト中の有機

成分が蒸発する前にガラスフリットが溶融する。このためペーストの脱バインダー性が悪くなり、導体膜の焼結性が低下し、また基板との接着強度が低下する。

【0036】さらに、ガラスフリットが、酸化物換算表記で

B ₂ O ₃	30~70重量%
SiO ₂	3~30重量%
B ₂ O	2~25重量%
ZnO	2~20重量%

の組成範囲からなるものを80重量%以上含有することが好ましい。この範囲であると500~600℃で導体膜をガラス基板上に強固に焼き付けできるガラスフリットが得られる。

【0037】特に、本発明のガラスフリット組成中によれば、感光性有機成分のゲル化反応を起こしやすいPbO等を用いずに好ましいガラスフリットを得ることができ、ゲル化反応によるバクテン形成不良を起こさない安定な導電ペーストを得ることができる。

【0038】SiO₂は3~30重量%の範囲で配合することが好ましく、3重量%未満の場合は基板上に焼き付けたときの接着強度やガラスフリットの安定性が低下する。また30重量%より多くなると耐熱温度が増加し、600℃以下でガラス基板上に焼き付けが難しくなる。

【0039】B₂O₃は2~25重量%の範囲で配合することが好ましい。B₂O₃は導電ペーストの電気伝導性、強度、熱膨張係数などの電気、機械および熱的特性を損なうことのないように焼き付け温度を500~600℃の範囲に制御するために配合される。2重量%未満では密着強度が低下し、また25重量%を超えるとガラスフリットの安定性が低下する。

【0040】ZnOは2~20重量%の範囲で配合することが好ましい。2重量%未満では導電ペーストをガラス基板上に焼き付けする時に、焼き付け温度を制御するのに効果が少ない。20重量%を超えるとガラスの耐熱温度が低くなり過ぎてガラス基板上への焼き付けが難しくなる。

【0041】ガラスフリット粉末には、プラズマの放電特性を劣化させるNa、O、Y、O₂、K、Oなどの酸化物金属を含まないことが好ましい。含有した場合にも5重量%以下である。

【0042】また、ガラスフリット中にAl₂O₃、BaO、CaO、TiO₂、ZrO₂、Li₂Oなどを含有することによって熱膨張係数、ガラス軟化点、ガラス転移点、絶縁抵抗を制御できるが、その量は15重量%未満であることが好ましい。

【0043】使用するガラスフリットの粒子径は、微粒子であればあるほど、低温で融解するので好ましい。50%径が0.5~2μmの範囲、90%径が0.7~3μmの範囲が好ましく、低温で融解し、ガラス基板上に

【0044】感光性導電ペースト中のガラスフリット含有量としては、1～5重量%であることが好ましい。より好ましくは、1.5～3.5重量%である。PDPのアノードおよびカソード電極の低抵抗化を図るにはガラスフリットの量が低いほうが好ましい。ガラスフリットは電気絶縁性であるので含有量が5重量%を越えると電極の抵抗が増大するので好ましくない。1重量%以下では、電極膜とガラス基板との強固な接着強度が得られにくい。

〔0046〕本発明で使用する光重合開始剤の具体的な例として、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸エステル、4-*tert*-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-*tert*-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、 α -アミノアセトフェノン、4-*tert*-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2-*tert*-ジエトキシアセトフェノン、2-*tert*-ジメチルキシー-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、*p*-*tert*-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキシサントン、2-メチルチオキシサントン、2-クロロチオキシサントン、2-イソプロピルチオキシサントン、ジエチルチオキシサントン、ベンジル、ベンジルジメチルエーテル、ベンジル-メトキシエチルアセテール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-*tert*-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 β -クロロアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレフアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2,6-*tert*-ビス(*p*-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-*tert*-ビス(*p*-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1,2-*tert*-ブタジオン-2-(*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニル-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシプロパンジオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム、ミヒラケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリン-1-プロパン、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、*N*-フェニルチオアクリドン、4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホルフィン、カンファキノン、四異素化炭素、トリプロフェニル-

〔0047〕さらに、光重合開始剤は、感光性有機成分に対して、通常0.1～30重量%、より好ましくは、2～20重量%用いる。光重合開始剤の量が少なすぎると、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

〔0049〕すなわち、通常、導電性粉末だけでは、紫外線が $1\mu\text{m}$ 以下の導電性粉末と不均一な形状の導電性線材によって散乱される余分な部分まで光硬化し、露光マスク通りのパターンができず、このためマスク以外の部分が現象でなくなることが起こりやすい。この原因について本発明者らの鋭意検討を行った結果、散乱された紫外光が吸収されて、あるいは弱められて露光マスクによる遮光部分にまで紫外光がむくことが原因であることが判明した。したがって紫外線吸収剤を添加することによって散乱光のまわり込みがほぼ回避され、マスク部分の感光性有機成分の硬化を防ぎ、露光マスクに相当したパターンが形成される。

【0051】アゾ系染料としての代表的なものとして、スタンブルー (Sudan Blue, $C_{17}H_{11}N_2O$, $n_D^{20} = 1.482$), スダンR ($C_{17}H_{11}N_2O$, $n_D^{20} = 1.482$), スダンII ($C_{17}H_{11}N_2O$, $n_D^{20} = 1.482$), スダンIII ($C_{17}H_{11}N_2O$, $n_D^{20} = 1.482$), スダンIV ($C_{17}H_{11}N_2O$, $n_D^{20} = 1.482$), オイルオレンジSS (Oil Orange SS, $C_{17}H_{11}N_2O$, $n_D^{20} = 1.482$), オイルバイオ

レット (Oil Violet, $C_{11}H_8N_2 = 379.46$), オイルイエロー (Oil Yellow OB, $CH_3C_6H_4N:NC_6H_4NH_2 = 261.33$) などである。

【0052】ベンゾフェノン系染料としては、ユビナルD-50 ($C_{18}H_{11}O_2 = 246.22$), 2, 2', 4, 4'-テトラヒドロオキシベンゾフェノン、ユビナルMS40 ($C_{18}H_{11}O_2S = 308$), 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、ユビナルDS49 ($C_{18}H_{11}O_4S_2Na_2 = 478.2$), 2-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン-5, 5'-ジスルホン酸ナトリウムなどがあがるが、250~520nmで吸収することができる染料が使用できる。

【0053】紫外線吸収剤の添加量は、0.01から1重量%が好ましい。より好ましくは0.01から0.3重量%であり、さらに好ましくは0.02~0.1重量%である。0.01重量%未満では添加効果が低く、パターン切れやしみやエッジ部のカルをなくす効果が少ない。1重量%を越えると紫外線吸収効果が大きくなり過ぎて、現像時に膜が剥がれやすくなり、高精細なパターン形成ができにくい。

【0054】紫外線吸収剤の添加方法の好ましい一例を示すと、以下の様になる。紫外線吸収剤を予め有機溶媒に溶解した溶液を作製する。次に該有機溶媒中に導電性粉末を混合後、乾燥することによってできる。この方法によって導電性粉末の個々の粉末表面に均質に紫外線吸収剤の膜をコーティングしたいわゆるカプセル状の粉末が作製できる。

【0055】本発明において、好ましい吸光度の積分値 (波長測定範囲: 350~450nm) の範囲がある。吸光度の積分値は、粉末の状態で測定されるもので、紫外線吸収剤でコーティングした粉末について測定される。

【0056】本発明で、吸光度は下記のように定義される。すなわち、市販の分光光度計を使用して積分球の中で光を測定用試料に当て、そこで反射された光を集めて

$$350 \sim 360 \text{ nm の面積} (1) = \frac{(0.75 + 0.80) \times 10}{2} = 7.75$$

同様に面積(2)は

$$360 \sim 370 \text{ nm の面積} (2) = \frac{(0.80 + 0.85) \times 10}{2} = 8.25$$

・同様に面積(10)は

$$440 \sim 450 \text{ nm の面積} (10) = \frac{(0.60 + 0.65) \times 10}{2} = 5.75$$

となる。

【0060】10区間の面積の積分値Sは下記のように

して求められる。

$$S = (1) + (2) + (3) + \dots + (10)$$

検出する。また積分球により検出された光以外は、すべて吸収光とみなして下記の式から求められる。

【0057】対照光の光強度を I_r 、(I_r は試料の吸光度を測定する前に、積分球内面に塗布してある材料と同じ材料の $BaSO_4$ を試料台に取り付けて反射による光強度を測定したデータ)

試料に入射した光の光強度を I 、試料に当たった後、吸収分の光強度を I_o とすると、試料からの反射分の光強度は $(I - I_o)$ で表わされ、吸光度は下記の(1)式のように定義される。上記で光強度の単位は、 W/cm^2 で表わす。

【数1】

$$\text{吸光度} = -\log \frac{(I - I_o)}{I_r} \quad (1)$$

吸光度の測定は下記のようにして行う。

1. 紫外線吸収剤を添加した粉末をプレス機で直径20mm、厚み4mmのサイズに成型する。
2. 次に分光光度計を用いて積分球の反射試料の取り付け口に粉末の成型体を取り付けて、反射光による吸光度を波長範囲200~650nmで測定すると図1のようなグラフが得られる。縦軸は(1)式の吸光度で、横軸は測定波長を示す。
3. 次に図1で波長350~450nmの範囲を10nm毎の10区間に分け、それぞれの区間毎の面積を求める。面積は次のように求められる。

【0058】例えば、

350nmのときの吸光度を0.75

360nmのときの吸光度を0.80

370nmのときの吸光度を0.85

440nmのときの吸光度を0.60

450nmのときの吸光度を0.55として、

350~360nmの部分の面積を(1)とし、台形とみなすと(1)は下記のように計算される。

【0059】

【数2】

上記の面積Sを吸光度として定義した。

【0061】本発明で上記の吸光度の値の好ましい範囲は、30～70であり、さらに好ましい範囲は35～60である。吸光度が30未満であると紫外線露光時において光が導体膜の下部まで十分透過する前に導電性粉末によって散乱されて未露光部を硬化するようになり、高解像度のパターン形成ができなくなる。また吸光度が70を超えると光が導体膜の下部に達する前に導電性粉末に吸収されてしまい、下部の導体膜まで光が透過しないため光硬化できなくなる。この結果、現像時に剥がれるようになり、電極の形成が困難になる。

【0062】本発明においてガラスフリットに微量含まれるCaO、BaO、Fe₂O₃、K₂O、Na₂Oなどの金属および酸化物が感光性有機成分と反応してペーストが短時間でゲル化し、塊となりペーストとして印刷できなくなったり、現像ができなくなったりパターン形成できなくなる場合がある。これはイオン架橋反応によるゲル化と推定されるが、このような反応を防止するために、悪い影響を与えない範囲で安定化剤を添加してゲル化を防止することが好ましい。すなわち、ゲル化反応を引き起こす金属あるいは酸化物粉末との錯体化あるいは酸官能基との塩形成などの効果のある化合物で粉末を表面処理し、感光性導電ペーストを安定化させる。そのような安定化剤としては、トリアゾール化合物が好ましく用いられる。トリアゾール化合物の中でも特にベンゾトリアゾールが有効に作用する。

【0063】本発明において使用されるベンゾトリアゾールによるガラスフリット粉末の表面処理は次のようにして行うと好ましい。すなわちガラスフリットに対して所定の量のベンゾトリアゾールを酢酸メチル、酢酸エチル、エチルアルコール、メチルアルコールなどの有機溶媒に溶解した後、これら粉末が十分に浸す事ができるように溶液中に3～24時間浸漬する。浸漬後、好ましくは20～30℃下で自然乾燥して溶媒を蒸発させてトリアゾール処理を行った後、50～80℃で5～12時間、真空乾燥して粉末を製する。

【0064】本発明において使用される安定化剤のガラスフリットに対する割合は0.2～4重量%が好ましく、さらに0.4～3重量%であることがより好ましい。0.2重量%未満では架橋反応を防止するのに効果がない。また4重量%を超えると安定化剤の量が多くなり過ぎて非酸化性雰囲気中での導電ペーストの焼成時においてポリマー、モノマーおよび安定化剤などの脱バインダーが困難となり、導体膜の特性が低下する。

【0065】また上記において導電ペースト中に微量含有する水分が存在すると導電ペーストのゲル化を促進する。これを防止するため感光性有機成分（感光性ポリマー、感光性モノマー、光重合開始剤、増感剤、光重合促進剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、有機分散剤など）に微量含有する水分を除去するのが好ましい。水分の除去

は、固体か液体かの種類によって異なるが、真空乾燥処理、モレキュラシーブ、ロータリーエバポレーターなどで除去する。さらに、ガラスフリットの場合は、ガラスフリットを150～200℃で5～15時間乾燥して水分を十分除去するとゲル化が防止できるのが好ましい。

【0066】本発明において、ガラスフリットに加えて焼結助剤となる金属および/または金属酸化物を添加すると、導電性粉末が焼結時に異常粒子成長を回避できる、あるいは焼結を遅らせるなどの効果があり、その結果、導体膜とガラス基板との接着強度を上げる効果がある。そのような焼結助剤としてCu、Cr、Mo、AlあるいはNiなどの金属および/または金属酸化物が使用できる。これらのうちで金属酸化物は電気的に絶縁物として作用するので添加物の量は少ない方がよく、3重量%以下である。3重量%を超えると導体膜の電気抵抗が増加するのでよくない。また、金属酸化物と金属を併用することも好ましく行われる。

【0067】増感剤は、感度を向上させるために添加される。増感剤の具体例としては、2, 3-ビス（4-ジエチルアミノベンザル）シクロペンタノン、2, 6-ビス（4-ジメチルアミノベンザル）シクロヘキサノン、2, 6-ビス（4-ジメチルアミノベンザル）-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケン-4, 4-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、4, 4-ビス（ジメチルアミノ）カルコン、4, 4-ビス（ジエチルアミノ）カルコン、p-ジメチルアミノシナマリジン、p-ジメチルアミノベンジリデンジナノン、2-（p-ジメチルアミノフェニルビニル）イソナフトチアゾール、1, 3-ビス（4-ジメチルアミノベンザル）アセトン、1, 3-カルボニル-ビス（4-ジエチルアミノベンザル）アセトン、3, 3'-カルボニル-ビス（7-ジエチルアミノクマリン）、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオエタノール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオエタノールなどが挙げられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。

【0068】増感剤を本発明の導電ペーストに添加する場合、その添加量は感光性有機成分に対して通常0.1～3.0重量%、より好ましくは0.2～2.0重量%である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0069】本発明の導電ペーストにおいて保存時の熱安定性を向上させるため、熱重合禁止剤を添加すると良い。熱重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン

ン、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-tert-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。熱重合禁止剤を添加する場合、その添加量は、感光性導電ペースト中に、通常、0.1~5重量%、より好ましくは、0.2~3重量%である。熱重合禁止剤の量が少なすぎれば、保存時の熱的な安定性を向上させる効果が発揮されず、熱重合禁止剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0070】可塑剤としては、例えばジフチルフタレート (DBP)、ジオクチルフタレート (DOP)、ポリエチレングリコール、グリセリンなどが用いられる。

【0071】また本発明の導電ペーストには保存時におけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために酸化防止剤を添加できる。酸化防止剤の具体的な例として、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、p-ブチルヒドロキシアニソール、2,6-ジ-tert-4-エチルフェノール、2,2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェノール)ブタン、ビス[3,3-ビス-(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチラックアシッド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、感光性導電ペースト中に、0.01~5重量%、より好ましくは0.1~1重量%である。酸化防止剤の量が少なすぎれば保存時のアクリル系共重合体の酸化を防ぐ効果が得られず、酸化防止剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0072】本発明の感光性導電ペーストには、溶液の粘度を調整したい場合、有機溶媒を加えてよい。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、γ-ブチロラクトンなどがあげられる。これらの有機溶媒は、単独あるいは2種以上併用して用いることができる。

【0073】感光性導電ペーストの好ましい組成範囲を例示すると、

(a) 導電性粉末 ; (a)、(b)、(c) の和に対して84~94重量%

(b) 感光性ポリマーと感光性モノマー ; (a)、

(b)、(c)の和に対して15~3重量%

(c) ガラスフリット ; (a)、(b)、(c) の和に対して1~5重量%

(d) 光重合開始剤 ; (b) に対して5~20重量%

(e) 紫外線吸収剤 ; (a) に対して0.01~1重量%

この範囲にあると露光時において紫外線がよく透過し、光硬化の機能が十分発揮され、現像時における露光部の膜強度が高くなり、微細な解像度を有する電極パターンが形成できる。

【0074】さらに必要に応じて光重合促進剤、分散剤、チキソトロピー剤、沈殿防止剤等を添加し、混合物のスラリーとする。所定の組成となるように調整されたスラリーはホモジナイザなどの攪拌機で均質に攪拌混合した後、3本ローラや縦繰機で均質に分散し、ペーストを製する。

【0075】ペーストの粘度は導電性粉末、有機溶媒およびガラスフリットの組成・種類、可塑剤、チキソトロピー剤、沈殿防止剤、有機のレベリング剤などの添加割合によって適宜調整されるが、その範囲は2000~20万cps (センチ・ポイズ) である。例えばガラス基板への塗布をスクリーン印刷法やバーコート、ローラータ、アプリケーターで1~2回塗布して膜厚10~20μmを得るには、3万~20万cpsが好ましい。

【0076】次に本発明の感光性導電ペーストを用いてPDPの電極パターンなどを形成する方法について説明する。すなわち、本発明の感光性導電ペーストは、ガラス基板上に通常スクリーン印刷法等で塗布される。印刷厚みはスクリーンの材質 (ポリエスデルまたはステンレス製)、メッシュおよび張力、ペーストの粘度を調整することによって任意に制御できるが、5~30μmである。さらに好ましい厚みの範囲は8~20μmである。5μm未満になると印刷法では均質な厚みを得ることが難しくなる。また30μmを越えると電極パターン精度が低下したり、断面形状が逆台形になり、最小線幅/最小線間隔が30μm/30μm以下の高精細なパターンやエッジ切れがよく滲みのないパターンが得られ難くなる。

【0077】なお、感光性導電ペーストをガラス基板上に塗布する場合、基板と塗布膜との密着性を高めるために基板の表面処理を行うとよい。表面処理液としてはシランカップリング剤、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリス-(2-メトキシエチル) ビニルシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタクリロキシプロピル) トリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなど、あるいは有機金属類例えば有

機チタン、有機アルミニウム、有機ジルコニウムなどである。シランカップリング剤あるいは有機金属を有機溶媒例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどで0.1~5%の濃度に希釈したものを用いる。次にこの表面処理液をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後80~140℃で10~60分間乾燥する事によって表面処理ができる。

【0078】次にこのような感光性導電ペーストを基板上に塗布した膜を70~120℃で20~60分加熱して乾燥して溶媒類を蒸発させてから、フォトリソグラフィ法により、電極パターンを有するフィルムまたはクロマスクなどのマスクを用いて紫外線を照射して露光し、感光性ペーストを光硬化させる。この際使用される活性光源としては、紫外線、電子線、X線などが挙げられるが、これらの中で紫外線が好ましく、その光源としてはたとえば低圧水銀灯、高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらのなかでも超高压水銀灯が好適である。露光条件は導体膜の厚みによって異なるが、5~100mW/cm²の出力の超高压水銀灯を用いて1~30分間露光を行うのが好ましい。

【0079】次に現像液を用いて前記露光によって硬化していない部分を除去し（いわゆるネガ型の）電極パターンを形成する。現像は、浸漬法やスプレー法等で行なう。現像液としては前記の感光性有機成分の混合物が溶解可能である有機溶媒を使用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。また、酸性基を持つ化合物が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムや水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいのが好ましい。有機アルカリの具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常0.05~5重量%、より好ましくは0.1~2重量%である。アルカリ濃度が低すぎれば未露光部が除去されずに、アルカリ濃度が高すぎれば、露光部を腐食させるおそれがある。【0080】次に、露光、現像後の塗布膜を空气中で焼成する。感光性有機成分である感光性ポリマー、感光性モノマーなどの反応性成分およびバインダー、光重合開始剤、紫外線吸収剤、増感剤、増感助剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、分散剤あるいは溶媒などの有機物が完全に酸化、蒸発される。温度条件として500~600℃より好ましくは、520~580℃で15分~1時間焼成し、ガラス基板上に焼き付けることが好ましい。500℃未満では焼成を十分に行うことが困難になり、50

0℃を越えると基板が劣化したり、熱変形を起こしたりしやすい。

【0081】本発明の感光性導電ペーストの調合、印刷、露光、現像工程では紫外線を遮断できるところで行う必要がある。そうでないとペーストあるいは塗布膜が紫外線によって光硬化してしまい、本発明の効果を発揮できる導体膜が得られない。

【0082】本発明の感光性導電ペーストを用いて電極パターンを形成した場合、例えば焼成後の導体膜の厚みが5~30μmにおいて導体の最小線幅が30μm、導体間の最小線間隔30μm程度の高精細のパターンが得られる。

【0083】

【実施例】以下の実施例で、本発明を具体的に説明する。以下に示すA~Kの材料およびa~gの手順で電極を形成、評価した。

【0084】下記の実施例で、濃度は特に断らない限りすべて重量%で表わす。

【0085】A. 導電性粉末

①Ag粉末；単分散粒状、平均粒径3.7μm、比表面積0.48m²/g

②Ag粉末；単分散粒状、平均粒径4.55μm、比表面積0.55m²/g

③Ag粉末；球状、球形率95個数%、平均粒径2.2μm、比表面積0.26m²/g

④95%Ag-5%Pd粉末；単分散粒状、平均粒径3.3μm、比表面積0.82m²/g

粒度分布は、レーザ式粒度分布測定装置（HORIBA LA-700）で測定した。

【0086】B. 感光性ポリマー（以下、ポリマーと略す）

40%のメタクリル酸（MAA）、30%のメチルメタクリレート（MMA）および30%のステレン（St）からなる共重合体にMAAに対して0.4当量のグリシジルメタクリレート（GMA）を付加反応させたポリマー

C. 感光性モノマー（以下モノマーと略す）

トリメチロールプロパントリアクリレート

D. ガラスフリット

ガラスフリットI；成分（重量%）酸化ビスマス（45.1）、二酸化ケイ素（27.5）、酸化ホウ素（12.5）、酸化亜鉛（2.6）、酸化ナトリウム（4.7）、酸化アルミニウム（2.8）、酸化ジルコニウム（4.8）

ガラスフリットII；成分（重量%）酸化ビスマス（50.1）、二酸化ケイ素（7）、酸化ホウ素（15）、酸化亜鉛（14）、酸化バリウム（14）

ガラスフリットIII；成分（重量%）酸化ビスマス（66.9）、二酸化ケイ素（10）、酸化ホウ素（11.8）、酸化亜鉛（2.6）、酸化アルミニウム（2.8）

8)、酸化ジコニウム(4.8)

E. 紫外線吸光剤

①アゾ系染料: スダン(Sudan)、化学式: $C_{14}H_{10}ON_2$ 、分子量: 380.45

②アゾ系染料: オイルイエロー(Oil Yellow OB)、化学式: $CH_3C_6H_4N_2C_6H_4NH_2$ 、分子量: 261.33

F. 溶媒

γ-ブチロラクトン

G. 光重合開始剤

2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノンと2, 4-ジエチルチオキサントンをポリマーとモノマーとの総和に対して20%添加した。

H. 可塑剤

ジブチルフタレート(DBP)をポリマーの10%添加した。

I. 増感剤

2, 4-ジエチルチオキサントンをポリマーとモノマーとの総和に対して20%添加した。

J. 増感助剤

p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル(EPA)をポリマーとモノマーとの総和に対して10%添加した。

K. 増粘剤

酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチルに溶解させた SiO_2 (濃度15%)をポリマーに対して4%添加した。

【0087】a. 有機ビヒクルの作製

溶媒およびポリマーを混合し、攪拌しながら80℃まで加熱しすべてのポリマーを均質に溶解させた。ついで溶液を室温まで冷却し、光重合開始剤を加えて溶解させた。その後、溶液を400メッシュのフィルターを通過し、濾過した。

【0088】b. 吸光剤添加粉末の作製

紫外線吸光剤を所定の量秤量し、イソプロピルアルコール(IPA)に溶解させた溶液に分散剤を加えてホモナイザーで均質に攪拌した。次に、この溶液中に導電性粉末を所定の量添加して均質に分散・混合後、ロータリーエバポレーターを用いて、150~200℃の温度で乾燥し、IPAを蒸発させた。こうして紫外線吸光剤の膜で導電性粉末の表面を均質にコーティングした(いわゆるカプセル処理した)粉末を作製した。

【0089】c. ベースト作製

上記の有機ビヒクルに紫外線吸光剤でカプセル処理した導電性粉末、モノマー、可塑剤、増感剤、増感助剤、増粘剤、ガラスフリットおよび溶媒を所定の組成となるように添加し、3本ローラーで混合・分散してベーストを作製した。ベーストの組成を表1に示す。

【0090】d. 印刷

上記のベーストを325メッシュのスクリーンを用いてガラス基板(430mm角で、厚み3mm)上に400mm角の大きさにベタに印刷し、80℃で40分間保持して乾燥した。乾燥後の塗布膜の厚みは組成によって異なるが、12~15μmであった。

【0091】e. 露光、現像

上記で作製した塗布膜を40~70μmのファインパターンを有するプラズマディスプレイパネル用電極を形成したクロママスクを用いて、上面から500mW/cm²の出力の超高圧水銀灯で紫外線露光した。次に25℃に保持したモノエタノールアミンの0.5重量%の水溶液に浸漬して現像し、その後スプレーを用いて未露光部を水洗浄した。

【0092】f. 焼成

ガラス基板上に印刷した塗布膜を空气中、580℃で15分間焼成を行い、電極導体膜を作製した。

【0093】g. 評価

焼成後の電極膜について膜厚、解像度、電極膜端部のエッジカル性、比抵抗、接着強度を測定し、評価した。膜厚は走査電子顕微鏡(SEM)にて断面を観察して求めた。解像度は導体膜を顕微鏡観察し、40μm幅のラインが直線で重なりなくかつ再現性が得られるライン間隔を評価した。エッジカルは表面粗さ計で電極パターンの端部の粗さおよび断面を顕微鏡観察して評価した。接着強度は粘着テープを電極面に張り付け、その剥離度合いで評価した。比抵抗はシート抵抗を測定し、膜厚から計算で求めた。

【0094】比較例

上記のAg粉末③を用い、ガラスフリットIおよびIIの酸化ビスマスをそれぞれ酸化鉛に置き換えた以外は上記の実施例と同じ条件にてベーストを作製した。作製したベーストを容器に入れ密封した状態にし室温で1時間放置したところ、いずれのベーストもゲル化し印刷不能となり、ベーストとして使用できなかった。

【0095】

【表1】

表1

成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
①A 成分、1.7μm, 0.41μm ² /t	8.6	8.6	9.2				
②A 成分、1.55μm, 0.55μm ² /t				9.0	9.0		
③A 成分、1.7μm, 0.21μm ² /t						8.8	8.8
④5511t-5514t、1.7μm, 0.41μm ² /t							
ポリマー	8	8	2.5	4	3	6	7
モノマー	8	3	2.5	2	3	3	2
ガラスフリットI	3	3	3			3	
ガラスフリットII				4			
ガラスフリットIII					4		3
紫外線吸収剤①：スズン	0.01	0.02	0.05	0.07	0.07	0.07	0.4
紫外線吸収剤②：オイルイエロー							
吸光度	4.0	4.1	4.3	4.6	4.6	4.6	6.0
焼成後の膜厚(μm)	8	9	10	9	9	8	10
解像度(μm)	3.0	3.0	4.0	3.0	3.0	4.0	5.0
比抵抗(μΩ・cm)	3.0	2.7	2.5	3.0	2.8	2.7	3.2
端部のエッジカールの有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
耐摩強度	耐摩なし	耐摩なし	耐摩なし	耐摩なし	耐摩なし	耐摩なし	耐摩なし

〔表2〕

表2

成分	実施例5	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
①A 成分、1.7μm, 0.41μm ² /t			8.8	8.8	8.8	9.2
②A 成分、1.55μm, 0.55μm ² /t						
③A 成分、1.7μm, 0.21μm ² /t						
④5511t-5514t、1.7μm, 0.41μm ² /t	8.8	9.0				
ポリマー	7	4	7	7	7	2
モノマー	2	4	2	2	2	3
ガラスフリットI	3	2				
ガラスフリットII			3	3	3	
ガラスフリットIII						3
紫外線吸収剤①：スズン			0.4	0.444		0.02
紫外線吸収剤②：オイルイエロー	0.01	0.05			0.4	
吸光度	4.0	4.5	5.6	5.5	6.0	4.2
焼成後の膜厚(μm)	9	9	9	9	9	9
解像度(μm)	3.0	3.0	5.0	5.0	6.0	4.0
比抵抗(μΩ・cm)	2.9	2.8	2.8	2.9	2.6	2.9
端部のエッジカールの有無	なし	なし	あり	あり	あり	あり
耐摩強度	耐摩なし	耐摩なし	耐摩なし	耐摩なし	耐摩なし	耐摩なし

【0096】

【発明の効果】このように感光性導電ペーストを用いてフォトリソグラフィ法により高精細のパターン解像度を得られ、端部のエッジカールもなく、かつ低抵抗を有する電極パターンが形成できた。特に、スクリーン印刷

では、マスクパターンの寸法精度の限界やパターンピッチの累積によって生ずる位置ずれの問題から大型化が困難であったプラズマディスプレイパネルの高精細化、高信頼性を得るのに特に有利である。また、本発明のフォトリソ法を用いた感光性導電ペーストは、ベタ印刷した

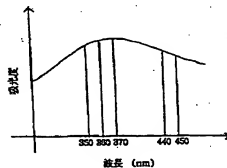
面にマスクパターンを通して露光後、現像してパターンが形成できるので寸法精度の問題も大幅に減少し、かつ高精度のマスクで位置合わせができるので大型化に一層有利である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 測定波長と吸光度の関係を示すグラフである。

【図 1】

図 1



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

9/14

識別記号

庁内整理番号

F I

9/14

D

技術表示箇所